

专 利 合 作 条 约
PCT

国际初步审查报告
(PCT 条约 36 和细则 70)

REC'D 04 JUL 2005

WIPO

PCT

申请人或代理人的档案号 PC04018CN	关于后续行为 参见“传送国际初步审查报告的通知”(PCT/IPEA/416 表)	
国际申请号 PCT/CN2004/001371	国际申请日(日/月/年) 29.11 月 2004(29.11.2004)	优先权日(日/月/年) 28.11 月 2003(28.11.2003)
国际专利分类(IPC)或者国家分类和 IPC 两种分类 Int.cl. ⁷ D21C3/00,3/02,9/12,9/10		
申请人 程相武		

1. 本国际初步审查单位已作出国际初步审查报告并依照条约第 36 条将其传送给申请人。

2. 本报告共计 3 页, 包括扉页。

☒ 本报告还有附件, 即修改后的并且作为本报告基础的说明书修改页、权利要求书修改页和/或附图修改页, 和/或对本国际初步审查单位所作出的更正页(见 PCT 细则 70.16 和行政规程 607)。

这些附件共计 12 页

3. 本报告包括关于下列各项的内容:

- I ☒ 报告的基础
- II ☐ 优先权
- III ☐ 不作出关于新颖性、创造性和工业实用性的意见
- IV ☐ 缺乏发明的单一性
- V ☒ 按条约 35(2)关于新颖性、创造性或工业实用性的推断性意见; 支持这种意见的引证和解释
- VI ☐ 引用的某些文件
- VII ☐ 国际申请中的某些缺陷
- VIII ☐ 对国际申请的某些意见

提交要求书的日期 29.11 月 2004(29.11.2004)	完成本报告的日期 10.6 月 2005(10.06.2005)
国际初步审查单位名称和地址 IPEA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号: 86-10-62019451	受权官员 祁建伟 电话号码: (86-10)62084729

伟祁
印建

国际初步审查报告

国际申请号

PCT/CN2004/001371

I. 报告的基础

1. 关于国际申请中各个部分: *

☐ 原始提交的国际申请。

☒ 说明书, 第 _____ 页, 原始提交的,
第 4 页, 13.05.2005 的信件提交
第 1-3, 5-8 页, 28.04.2005 的信件提交的。

☒ 权利要求, 第 _____ 项, 原始提交的,
第 _____ 项, 条约第 19 条修理工改的(附有说明),
第 _____ 项, 要求书提交的。
第 1-6 项, 28.04.2005 的信件提交的。

☐ 附图, 第 _____ 页, 原始提交的。
第 _____ 页, 随要求书提交的,
第 _____ 页, _____ 的信件提交的。

☐ 说明书中的序列表部分
第 _____ 页, 原始要求提交的,
第 _____ 页, 随要求书提交的,
第 _____ 页, _____ 的信件提交的。

2. 关于所使用的语言, 除本项下另有说明外, 本国际初步审查单位所获得的或者已向本国际初步审查单位提交的上述所有部分, 所使用的语言均为提交本国际申请时所使用的语言。

本国际初步审查单位所获得的或向本国际初步审查单位提交的这些部分所使用的语言是 _____ ,
这种语言是

- ☐ 为了国际检索而提交的译本所使用的语言(细则 23.1 (b))。
- ☐ 本国际申请公布时所使用的语言(细则 48.3 (b))。
- ☐ 为了国际初步审查而提交的译本所使用的语言(细则 55.2 和/或 55.3)。

3. 关于本国际申请中所公开的任何核武酸和/或氨基酸的序列, 本国际初步审查是根据下面的序列表进行的:

- ☐ 国际申请中所包含的书写形式的序列表。
- ☐ 与国际申请同时提交的计算机可读形式的序列表。
- ☐ 后来以书写形式向本国际初步审查单位提交的序列表。
- ☐ 后来以计算机可读的形式向本国际初步审查单位提交的序列表。
- ☐ 已提交了关于后来提交的书写形式的序列表没有超出原始提交的国际申请所公开的范围的说明。
- ☐ 已提交了关于以计算机可读的形式记载的信息是与书写形式的序列表相同的说明。

4. 修改删除了以下内容的:

- ☐ 说明书, 第 _____ 页
- ☐ 权利要求, 第 _____ 项
- ☐ 附图, 第 _____ 页, 图 _____

5. ☐ 由于(某些)修改被认为超出了原始公开的范围, 如补充栏所示, 因此本报告是按照如同没有修改的情况作出的(细则 70.2(c)). **

* 按照条约第 14 条答复通知时向受理局提交的替换页, 在本报告中被称为“原始提交的”, 这些替换页不作为本报告的附件, 因为它们没有包含修改(细则 70.16 和 70.17)。

** 任何包含这种修改的替换页, 都必须在第 1 项中指明, 并作为本报告的附件。

国际初步审查报告

国际申请号

PCT/CN2004/001371

V. 按条约 35 条(2)关于新颖性、创造性或工业实用性的推断性意见；支持这种意见的引证和解释

1. 意见

新颖性(N)	权利要求	1-6	是
	权利要求		否
创造性(IS)	权利要求	1-6	是
	权利要求		否
工业实用性(IA)	权利要求	1-6	是
	权利要求		否

2. 引证和解释 (细则 70.7)

D1-D4 均未公开请求保护主题的催化剂，其中所述催化剂的组成及含量均与现有技术，即 D1-D4 的不同，即使本领域普通技术人员根据 D1-D4 进行重新组合也不可能获得所述主题的催化剂。因此，所述主题具有新颖性、创造性和实用性(PCT 第 33 条 2-4 款)。

清洁制浆催化剂及其应用工艺

技术领域

本发明涉及一种催化剂及其应用工艺。具体来说，它涉及一种清洁制浆催化剂及其应用工艺。

背景技术

利用麦草制浆造纸，是我国的一个特色，而在国外多为木浆。长期以来，我国的造纸工业一直以非木材纤维为主要原料，草浆占造纸原料的80%。特别是北方数省麦草资源丰富，价格低廉，是草浆造纸上的一大优势。目前我国麦草制浆的主要工艺有烧碱法、硫酸盐法、氨法等，以烧碱法为主。现有的制浆技术中致命的缺陷就是产生大量的含碱黑液，严重地污染环境，治理起来非常困难。多年来国内外许多专家都力求解决这一难题，却都没有找到很好的办法。目前比较成熟的治理方法是碱回收。但是，碱回收一次性投资特别巨大，一般企业难以承受，而且也不能彻底解决问题。

发明内容

本发明的目的在于克服背景技术中的不足而提供一种清洁制浆催化剂及其应用工艺。

本发明的技术方案是：

本发明清洁制浆催化剂的原料配方（重量百分比）是：

水杨酸钠：5%~9%；阴离子硅酸软化剂：2%~5%；

蒸煮助剂：3%~7%；氯液或氯气：2.1%~3.7%；余量是水；

其中，所述的蒸煮助剂，它包括：

水分子挥发物包括：乙醇和/或乙醚：0.01%~5%；

游离醌包括：浓硫酸和/或四氯化碳：0.25%~35%；

活性物：碱性亚钠：0.15%~30%；余量是水。

所用原料中，水杨酸钠起渗透作用；阴离子硅酸软化剂起软化原料作用。

所述的蒸煮助剂是将蒸煮助剂原料制成 3%乳状液再加入到纯净水中的溶液。

本发明清洁制浆催化剂的制作工艺是：将上述原料加入反应釜中，经过 3.5~5.5 小时混合反应即可制得本发明清洁制浆催化剂，它是无毒、无臭、无腐蚀性液体。

在常温、常压状态下，本发明清洁制浆催化剂就可以对破碎除杂后的原料进行浸泡催化处理，使其产生共聚反应，从微观上改变原料纤维的性能，再经过漂洗后，就能够制造出符合各项指标要求的造纸用浆。本发明的原料是各种草本纤维植物：如秸秆纤维，它包括：麦草、稻草、玉米秸、棉杆或芦苇。由于麦草资源丰富，价格低廉，所以是优选原料。

本发明清洁制浆催化剂的应用工艺流程是：

原料 → 破碎除杂 → 备料除杂 → 梳解分丝 → 催化共聚
→ 磨浆 → 浓缩分离 → 漂浆 → 洗浆 → 成品浆。

具体应用工艺是：

1、破碎除杂：

在购进的麦草原料中含有部分未脱离的麦粒和残穗等影响纸浆质量的物质，导致漂白度不够，早出的纸张出现“冰点”、“黄点”等。因此，必须对原料进行除杂。由于本工艺主要是通过原料在催化剂中进行浸泡，因此浸泡的表比面积是影响整个工艺运行的关键。原料粉碎的越细，浸泡的表比面积就越大，原料和催化剂接触的面积就越大，浸泡和催化的效果越明显。因此，就必须对原料进行破碎。现有的破碎除杂机都可以用于本发明进行破碎除杂。通过破碎除杂处理后的麦草，长度均在 10~15mm 左右，通过风道利用麦草和其它杂质的密度不同进行筛分，残穗、麦粒以及灰尘的去除率在 95%以上。

2、备料除杂：

对破碎除杂后的原料进行预处理，即将原料浸泡在催化剂中备料，使催化剂和原料均匀混合，同时进一步除尘、除杂。现有技术中的各种混合、除尘、除杂技术都可以用于本发明。原料干重量（风干的杂物质）是催化剂重量的 3~8%，备料的时间为 10~14 小时。在备料除杂池底部设有沉淀沟，

利用杂质（如灰尘、铁屑、残穗、麦粒）密度的不同进行沉淀除杂的处理，使经过备料除杂池后的麦草纯度更高，后续处理的效果更好。

3、梳解分丝：

经过备料除杂后的麦草，通过现有制浆工艺中的盘磨进行梳解分丝，将 10~15mm 的原料片进行分丝处理，使之变成粗状纤维丝，增加催化表面积。

4、催化共聚：

经过梳解分丝处理后的原草浆进入到催化塔内进行催化共聚反应。在常温常压下，催化剂催化麦草纤维产生共聚反应。经过 10~14 小时催化反应后就已经反应完全，麦草纤维与纤维之间充满了催化剂，在后续工艺中极容易被分离而最终成浆。

5、磨浆：

催化塔内的麦草浆经过催化共聚反应后，已经达到了造纸原浆的技术要求，只是纤维的粗细和长度还达不到要求。因此，还必须通过现有的磨浆机（盘磨）将原浆磨成需要的造纸原浆。根据不同造纸纸浆的技术要求，配置不同的缝筛就可以得到不同性能的造纸纸浆。

6、浓缩分离：

从催化塔完成催化共聚反应的造纸纸浆中，浆浓度为 2.5~3%，97%左右都为未反应完全的催化剂。为降低系统运行的成本，运用现有的造纸纸浆浓缩机进行浆药分离，根据要求分离出不同的浓度的造纸原浆，同时回收催化剂残液。

7、漂浆：

在常温下，运用现有的成套漂浆设备进行漂白，使纸浆的白度达到要求。

8、洗浆：

经过漂白后的纸浆，在现有的洗浆池内进行清洗处理后即制得纸浆。

具体实施方式

实施例 1:

本发明清洁制浆催化剂的原料配方(重量百分比)是:水杨酸钠:5%、阴离子硅酸软化剂:2%、蒸煮助剂:3%、氯液(气) 2.1%;余量是水。

其中,蒸煮助剂为:水分子挥发物包括:乙醇和/或乙醚:0.01%;游离醌包括:浓硫酸和/或四氯化碳:0.25%;活性物:碱性亚钠:0.15%;余量是水。所述的蒸煮助剂是将蒸煮助剂原料制成3%乳状液再加入到纯净水中的溶液。

将上述原料加入反应釜中,经过3.5小时混合反应即制得本发明清洁制浆催化剂。

实施例 2:

本发明清洁制浆催化剂的原料配方(重量百分比)是:水杨酸钠:9%、阴离子硅酸软化剂:5%、蒸煮助剂:7%、氯液(气) 3.7%;余量是水。

其中,蒸煮助剂为:水分子挥发物包括:乙醇和/或乙醚:5%;游离醌包括:浓硫酸和/或四氯化碳:35%;活性物:碱性亚钠:30%;余量是水。所述的蒸煮助剂是将蒸煮助剂原料制成3%乳状液再加入到纯净水中的溶液。

将上述原料加入反应釜中,经过4小时混合反应即制得本发明清洁制浆催化剂。

实施例 3:

本发明清洁制浆催化剂的原料配方(重量百分比)是:水杨酸钠:6%;阴离子硅酸软化剂:3%;蒸煮助剂:4%;氯液(气):2.9%;余量是水。

其中,蒸煮助剂为:水分子挥发物包括:乙醇和/或乙醚:3%;游离醌包括:浓硫酸和/或四氯化碳:30%;活性物:碱性亚钠:25%;余量是水。所述的蒸煮助剂是将蒸煮助剂原料制成3%乳状液再加入到纯净水中的溶液。

将上述原料加入反应釜中,经过5小时混合反应即制得本发明清洁制浆催化剂。

实施例 4:

本发明清洁制浆催化剂的应用工艺:

1、破碎除杂:

运用现有的破碎除杂机对麦草进行破碎除杂,使得通过破碎除杂处理后的麦草长度均为 10~15mm 左右,通过风道进行筛分,使得残穗、麦粒、以及灰尘的去除率在 95%以上。

2、备料除杂:

将破碎除杂后的麦草浸泡在催化剂中备料,使催化剂和原料均匀混合。麦草干重量是催化剂重量的 3%,备料时间为 14 小时,在备料除杂池底部设有沉淀沟,利用一些杂质(如灰尘、铁屑、残穗、麦粒)密度的不同进行沉淀除杂的处理。为了保证麦草与催化剂充分的混合、达到备料的目的,在备料除杂池上铺设覆没网,利用覆没网的阻扰作用将上浮的麦草限制在催化剂的液面以内。

3、梳解分丝:

经过备料除杂后的麦草,通过现有的制浆工艺中的盘磨进行梳解分丝,将 10~15mm 的原料片进行分丝处理,使之成为粗状纤维丝,增加催化表面积。

4、催化共聚:

经过梳解分丝处理后的原草浆进入到催化塔内进行催化共聚反应。在常温常压下,催化剂催化麦草纤维产生共聚反应 14 小时。

5、磨浆:

通过现有的磨浆机(盘磨)将原浆磨成需要的造纸原浆。根据不同造纸制浆的技术要求,配置不同的缝筛就可以得到不同性能的造纸原浆。

6、浓缩分离:

为降低系统的运行成本,运用现有造纸制浆浓缩机进行浆药分离,根据要求分离出不同浓度的造纸原浆,同时回收催化剂残液。

7、漂浆:

在常温下,经过浓缩的纸浆用漂液稀释到 3%的浓度(质量百分比),运用现有的成套漂浆设备进行 1.5 小时的漂白,使纸浆白度达到要求。为了

保证漂白的效果，漂液采用次氯酸钙漂液，在浆泵循环入口增设氯气加入点，在漂浆的过程中间断地加入氯气来增加整个漂液的有效氯，使整个漂浆过程中都保持恒定有效漂液成份。在漂液塔内经过漂白处理后，其剩余的残漂液仍具有一定的有效氯成份。为降低系统运行成本，在经过浓缩分离机后的残漂液回到漂液塔进行回用。

8、洗浆：

经过漂白后的纸浆，在现有的洗浆池内进行清洗处理。在常温下，用清水稀释纸浆到3%；在现有的纸浆浆泵的循环作用下进行清洗；清洗完成后利用浓缩分离机进行浆水分离；分离的纸浆重新进行清洗；而分离出来的水进入综合水池，进行终端处理后回用于洗浆。经过3次清洗后就制得成品纸浆。

整个工艺过程所使用的反应容器，如反应釜、催化塔都必须是防腐的。玻璃、陶瓷、塑料等材质都可以用于本发明。

制得的纸浆的主要技术指标如下：

白度	湿重	叩解度	尘埃度
75.0%	2.1 克	36.0SR	mm ² /500g≤60 个

将制得的制浆按现有技术制成书写纸张，经过检验主要指标如下：

定量	55.5g/m ²
白度	82%
裂端长	纵/横 2.05/1.72 平均 1.885KM
平滑度	南 25.1/19.3 北 24.2/17.6 两面差 23.1%27.2%
耐折度	8 次
施胶度	0.75mm
水份	6.2%
灰份	12.4%

实施例 5：

本发明清洁制浆催化剂的应用工艺：

以稻草为原料，将原料浸泡在催化剂中备料 10 小时，原料的干重量是催化剂重量的 8%，原纸浆在常温常压下进入到催化塔内进行催化共聚反应 12 小时。其它与实施例 4 相同。

实施例 6:

本发明清洁制浆催化剂的应用工艺:

以玉米秸为原料，将原料浸泡在催化剂中备料 11 小时，原料的干重量是催化剂重量的 6%，原纸浆在常温常压下进入到催化塔内进行催化共聚反应 11 小时。其它与实施例 4 相同。

实施例 7:

本发明清洁制浆催化剂的应用工艺:

以棉杆为原料，将原料浸泡在催化剂中备料 13 小时，原料的干重量是催化剂重量的 4%，原纸浆在常温常压下进入到催化塔内进行催化共聚反应 13 小时。其它与实施例 4 相同。

实施例 8:

本发明清洁制浆催化剂的应用工艺:

以芦苇为原料，将原料浸泡在催化剂中备料 10 小时，原料的干重量是催化剂重量的 7%，原纸浆在常温常压下进入到催化塔内进行催化共聚反应 14 小时。其它与实施例 4 相同。

各种草本纤维植物都可以作为原料，并不以实施例中所述为限。

工业应用性

1、本发明用催化法麦草制浆工艺，最主要的特点是实现了清洁生产。该工艺克服了其它传统工艺的诸多缺点，它不需蒸煮，不产生黑液，除洗浆产生少量的废水外（废水简单处理后可回用），其催化过程、漂白过程实现了零排放，这是造纸制浆工艺上的一个重要突破。但是，由于原料是干

2、本发明在常温常压下进行催化麦草制浆，消除了高温、高压、蒸球爆炸的安全隐患，改善了工人生产操作的环境。

4、本发明充分利用农作物资源，保护了森林树木。同时增加了农民的收入，也防止秸秆焚烧带来得大气污染和资源浪费。

6、由于本发明采用工艺分段的方式，因此实行模块化扩充比较容易实现，同时也有利于不同工艺段运行参数的单独修改，容易实现连续化生产、模块化生产、自动化生产，容易实现产业化。

PCT/CN2004/001371

(代理人 PC04018CN)

清洁制浆催化剂及其应用工艺

申请人：程相武

尊敬的审查员：

本申请人根据 PCT 条约第 34 条之规定，对权利要求 1、2、6 及说明书作了如下修改，其修改标示页及替换页见附件：

1、在权利要求 1 中的修改：

“水分子挥发物包括：乙醇和/或乙醚：0.01%~5%；

游离醌包括：浓硫酸和/或四氯化碳：0.25%~35%；

活性物：碱性亚钠：0.15%~30%；余量是水。”

2、在权利要求 2 中的修改：

“所述的蒸煮助剂是将蒸煮助剂原料制成 3%乳状液再加入到纯净水中的溶液。”

3、在权利要求 6 中的修改：

“秸秆纤维，其中包括：麦草、稻草、玉米秸、棉杆或芦苇。”

4、针对上述权利要求 1、2、6 中的修改，本申请人对说明书也作了相应的修改。并删去了实施例 6。

请审查员在上述修改文本的基础上继续审查，并尽早完成国际初步审查报告。谢谢！

此致

敬礼

申请
委托代理



权 利 要 求 书

- 1、一种清洁制浆催化剂，其特征在于：它是由下述重量配方的原料制成：
水杨酸钠：5%~9%；阴离子硅酸软化剂：2%~5%；
蒸煮助剂：3%~7%；氯液或氯气：2.1%~3.7%。余量是水。
其中，所述的蒸煮助剂，它包括：
水分子挥发物包括：乙醇和/或乙醚：0.01%~5%；
游离醛包括：浓硫酸和/或四氯化碳：0.25%~35%；
活性物：碱性亚钠：0.15%~30%；余量是水。

2、根据权利要求1所述的清洁制浆催化剂，其特征在于：所述的蒸煮助剂是将蒸煮助剂原料制成3%乳状液再加入纯净水中的溶液。

3、一种如权利要求1所述的清洁制浆催化剂在制浆中的应用工艺，其特征在于：以各种草本纤维植物为原料，包括如下步骤：

- a)、破碎除杂：使原料破碎到10~15mm，残穗、麦粒以及灰尘的去除率在95%以上；
b)、备料除杂：将原料浸泡在催化剂中备料10~14小时，原料干重量是催化剂重量的3~8%，通过备料除杂池底部设置的沉淀沟进行沉淀除杂；
c)、梳解分丝：用盘磨进行梳解分丝，使原料片变成粗状纤维丝；
d)、催化共聚：原纸浆在常温常压下进入到催化塔内进行催化共聚反应10~14小时；
e)、磨浆：通过磨浆机将原纸浆磨成需要的造纸原浆；
f)、浓缩分离：运用浓缩机进行浆药分离，根据要求分离出不同浓度的造纸原浆，同时回收催化剂残液；
g)、漂浆：运用现有成套漂浆设备进行漂白；
h)、洗浆：在现有的洗浆池内进行清洗处理就制得成品纸浆。

4、根据权利要求3所述的清洁制浆催化剂在制浆中的应用工艺，其特

征在于：在备料除杂池上铺设有覆没网。

5、根据权利要求3所述的清洁制浆催化剂在制浆中的应用工艺，其特征在于：采用次氯酸钙漂白液进行漂白，在浆泵循环入口增设氯气加入点，间歇性地加入氯气来增加整个漂液的有效氯，使整个漂浆过程都保持恒定有效漂液成份。

6、根据权利要求3所述的清洁制浆催化剂在制浆中的应用工艺，其特征在于：所述的草本纤维植物原料包括：秸秆纤维，其中包括：麦草、稻草、玉米秸、棉杆或芦苇。